

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷

C09K 3/10

C08G 65/18 C08G 59/40

G02F 1/1339

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00801682.8

[43] 公开日 2001 年 10 月 31 日

[11] 公开号 CN 1320146A

[22] 申请日 2000.8.9 [21] 申请号 00801682.8

[30] 优先权

[32] 1999.8.12 [33] JP [31] 228411/1999

[86] 国际申请 PCT/JP00/05329 2000.8.9

[87] 国际公布 WO01/12745 日 2001.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.12

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高松靖 永田桂 太田正博

水田康司 菊田佳男

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 庞立志 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 密封剂用光固化型树脂组合物及密封方法

[57] 摘要

本发明在于提供含有(A)具有氧杂环丁烷环的化合物、(B)光阳离子聚合引发剂及(C)硅烷偶合剂的密封剂用光固化型树脂组合物,25℃的粘度是0.01~300Pa·s范围。此树脂组合物可在低温下固化、感光性、速固化性及耐透湿性优良,固化物的粘结强度及耐透湿性高,且生产性也良好。含有此光固化型树脂组合物的密封剂及使用它的密封方法,适宜将液晶、场致发光显示器等的平模板密封。

ISSN 1008-4274

12、液晶或场致发光显示器，其具有通过权利要求 8 所述的密封剂密封的单元。

合物、密封剂及使用它的密封方法。

发明的公开

5 本发明者们经过锐意研究的结果，发现可通过使用具有氧杂环丁烷环的化合物、光阳离子聚合引发剂及硅烷偶合剂可以解决以往密封剂用光固化型树脂组合物所存在的问题，通过适当地控制粘度，可得到感光性、速固化性、粘结性、耐透湿性、耐热性优良的密封剂用光固化型树脂组合物，从而完成本发明。

本发明是以下的密封剂用光固化型树脂组合物、密封剂及密封方法。

10 (1) 密封剂用光固化型树脂组合物，其含有

(A) 具有氧杂环丁烷环的化合物、

(B) 光阳离子聚合引发剂及

(C) 硅烷偶合剂，

其 25℃ 时的粘度是 0.01 ~ 300Pa·s 的范围。

15 (2) 上述 (1) 所述的密封剂用光固化型树脂组合物，该密封剂用光固化型树脂组合物还含有 (D) 微粒子无机填料。

(3) 上述 (1) 或 (2) 所述的密封剂用光固化型树脂组合物，该密封剂用光固化型树脂组合物还含有 (E) 具有环氧基的化合物。

20 (4) 上述 (1) ~ (3) 中任何一项所述的密封剂用光固化型树脂组合物，其含有

(A) 0.1 ~ 99.8 重量% 的具有氧杂环丁烷环的化合物、

(B) 0.1 ~ 10 重量% 的光阳离子聚合引发剂、

(C) 0.1 ~ 30 重量% 的硅烷偶合剂、

(D) 0 ~ 70 重量% 的微粒子无机填料及

25 (E) 0 ~ 99.7 重量% 的具有环氧基的化合物。

(5) 上述 (1) ~ (4) 中任何一项所述的密封剂用光固化型树脂组合物，其中，通过固化密封剂用光固化型树脂组合物得到的固化物在 80℃ 以及 95% RH 条件下的薄膜透湿量在 250g/(m²·24h) 以下，对于玻璃的粘结强度在 4.9MPa (50kgf/cm²) 以上。

30 (6) 密封剂，其含有上述 (1) ~ (5) 中任何一项所述的光固化型树脂组合物。

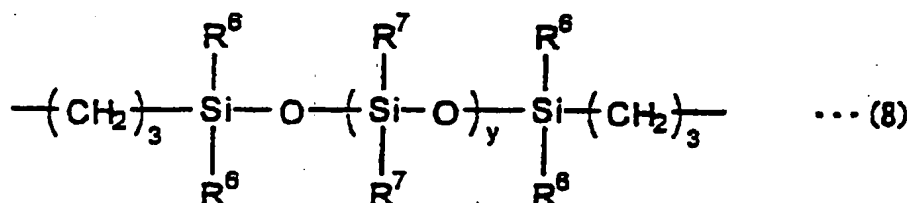
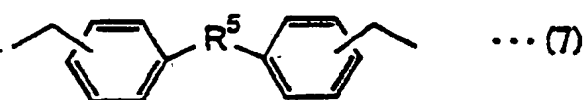
(7) 平板显示器用密封剂，其含有上述 (1) ~ (5) 中任何一

R^1 是氢原子、氟原子、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等具有碳原子数 1-6 个的烷基、三氟甲基、全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基等具有碳原子数 1-6 个的氟烷基、苯基、萘基等具有碳原子数 6-18 个的芳基、呋喃基或噻吩基。

- 5 R^2 可举出氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等具有碳原子数 1-6 个的烷基、1-丙烯基、2-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基等具有碳原子数 2-6 个的烯基；苄基、氟苄基、甲氧基苄基、苄乙基、苄乙烯基、肉桂酰基、乙氧基苄基等的取代或未取代的碳原子数 7-18 个的芳烷基；苯氧甲基、苯氧乙基等的芳氧烷基等的其他具有芳香环的基；乙基羧基、丙基羧基、丁基羧基等具有碳原子数 2-6 个的烷基羧基；乙氧基羧基、丙氧基羧基、丁氧基羧基等具有碳原子数 2-6 个的烷氧基羧基；乙基氨基甲酰基、丙基氨基甲酰基、丁基氨基甲酰基、戊基氨基甲酰基等具有碳原子数 2-6 个的 N-烷基氨基甲酰基。
- 10
- 15

另外，在不妨碍本发明的效果的范围下，也可用上述以外的其它取代基取代。

- 具有 1 个氧杂环丁烷环化合物的更具体的例子，可举出 3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷、3-(甲基)烯丙氧甲基-3-乙基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基苯、4-氟-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、4-甲氧基-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、[1-(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)乙基]苯基醚、异丁氧基甲基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基氧乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、异冰片基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、乙基二甘醇(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊二烯(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基氧乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二环戊烯基乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四氢化糠基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、四溴苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-四溴苯氧乙基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、三溴苯基(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、2-三溴苯氧乙基(3-乙基-3-
- 20
- 25
- 30



在式 (5)、(6) 中, R^4 是氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基等具有碳原子数 1~4 个的烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等具有碳原子数 1~4 个的烷氧基、氟原子、溴原子等的卤原子、硝基、氰基、巯基、低级烷基羧基、羧基或氨基甲酰基, X 是 1~4 的整数。

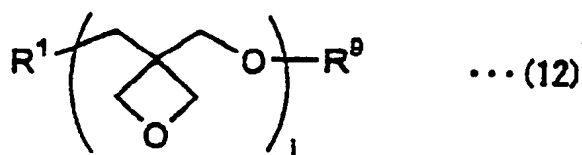
在式 (7) 中, R^5 是氧原子、硫原子、亚甲基、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 或 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 。

在式 (8) 中, R^6 是甲基、乙基、丙基、丁基等具有碳原子数 1~4 个的烷基、苯基、萘基等具有碳原子数 6~18 个的芳基, y 是 0~200 的整数。 R^7 是甲基、乙基、丙基、丁基等具有碳原子数 1~4 个的烷基、苯基、萘基等具有碳原子数 6~18 个的芳基。另外, R^7 也可以是用下述式 (9) 表示的基。

乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、EO改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、PO改性双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、EO改性氢化双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、PO改性加氢双酚A双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、EO改性双酚F双(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚等。

<具有3个以上的氧杂环丁烷环的化合物>

作为具有3个以上的氧杂环丁烷环的化合物，可举出用下述式(12)表示的化合物。

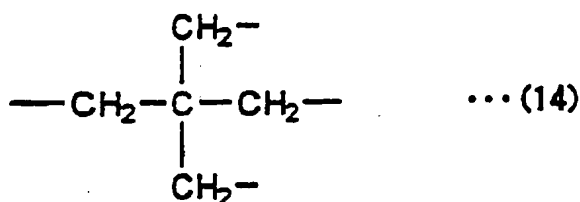
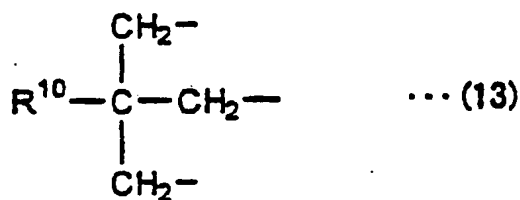


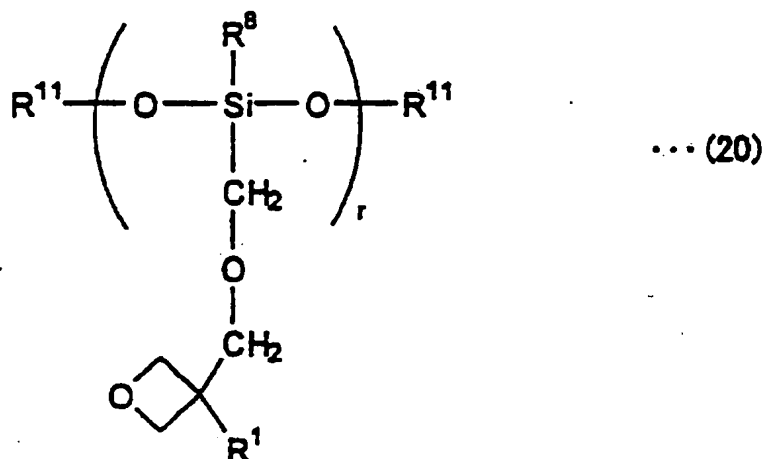
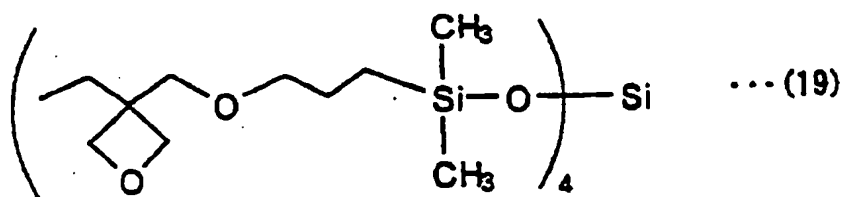
10

在式(12)中， R^1 表示与式(2)的 R^1 相同的。式(12)中的 R^1 彼此可相同也可不同。

R^9 表示3~10价的有机基，例如可举出用下述式(13)~(15)表示的基等具有碳原子数1~30的支链状或直链状的亚烷基、用下述式(16)表示的基等的支链状聚(烯氧)基或用下述式(17)或式(18)表示的直链状或支链状含有聚硅氧烷的基团等。

j 表示与 R^9 的价数相等的3~10的整数。





在式(20)中, R^1 表示与式(2)的 R^1 相同的那些。式(20)中的 R^1 可彼此相同也可不同。

5 R^8 表示与式(9)的 R^8 相同的那些。在此式(20)中的 R^8 彼此可相同也可不同。

R^{11} 是甲基、乙基、丙基、丁基等具有碳原子数1~4个的烷基或具有碳原子数3~12的三烷基甲硅烷基(三烷基甲硅烷基中的烷基彼此可相同也可不同。例如三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三丁基甲硅烷基)。 R^{11} 彼此可相同也可不同。

r 表示1~10整数。

具有3个以上的氧杂环丁烷环的化合物的更具体例子,可举出三羟甲基丙烷三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、季戊四醇三(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇五(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、二季戊四醇四(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、己内酯改性二季戊四醇六(3-乙基-3-氧杂环丁基甲基)醚、双三羟甲基丙烷四(3-乙基-3-氧

没有特别限制都可以使用。

作为光阳离子聚合引发剂的优选的例子，可举出具有下述式(24)表示的结构的镧盐。此镧盐是通过光反应放出路易斯酸的化合物。

5



在式(24)中，阳离子是镧离子，W是S、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl或N=N， R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 是相同或不同的有机基，a、b、c及d分别是0-3的整数，(a+b+c+d)与W的价数相等。

10 M是构成卤化络合物 $[MX_{n+m}]$ 的中心原子的金属或非金属，例如B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等，X例如是F、Cl、Br等的卤原子，m是卤化物络合物离子的净电荷数，n是M的原子价。

15 在式(24)中，作为镧离子的具体例子，可举出二苯基碘镧、4-甲氧基二苯基碘镧、双(4-甲基苯基)碘镧、双(4-叔丁基苯基)碘镧、双(十二烷基苯基)碘镧、三苯基镧、二苯基-4-硫基苯氧基苯基镧、双[4-(二苯基(スルホニオ)苯基)硫化物、双[4-(二(4-(2-羟乙基)苯基)苯基)-苯基]硫化物、 $\eta^5-2, 4$ -(环戊二烯基)[1, 2, 3, 4, 5, 6- η -(甲基乙基)苯]-铁(1+)

20 等。

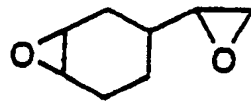
作为在式(24)中，阴离子的具体例子，可举出四氟硼酸根、六氟磷酸根、六氟锑酸根、六氟砷酸根、六氟铋酸根等。

这些光阳离子聚合引发剂，可单独1种使用或2种以上组合使用。(B)成分对于光固化型树脂组合物是必要的成分。

25 [(C) 硅烷偶合剂]

本发明所用的硅烷偶合剂，一般是为了提高玻璃及高分子物质的粘结性使用的改性剂，但也改善对于玻璃以外的无机及有机的基材的粘结性。作为这样的硅烷偶合剂，可举出具有环氧基、羧基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基等的反应性基的硅烷化合物。

30 具体地，可举出三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基甲硅烷、乙烯基三乙酰氧基甲硅烷、乙烯基三甲氧基甲硅



... (26)

本发明的密封剂光固化型树脂组合物是将(A) - (C)成分作为必要成分, 含有(D)、(E)成分作为任选存在的成分的组合物。这些各成分的配合比例, 通常(A)成分是0.1~99.8重量%、优选的是1~93.4重量%、更优选的是3~86重量%、(B)成分是0.1~10重量%、优选的是0.3~8重量%、更优选的是0.5~6重量%、(C)成分是0.1~30重量%、优选的是0.3~20重量%、更优选的是0.5~10重量%、(D)成分是0~70重量%、优选的是5~60重量%、更优选的是10~50重量%、(E)成分是0~99.7重量%、优选的是1~93.4重量%、更优选的是3~86重量%。

[其他的成分]

在本发明的树脂组合物中, 在不损害本发明的效果的范围内, 可含有其他阳离子聚合性化合物、其他树脂成分、填充剂、改性剂、稳定剂等其他成分。

<其他的阳离子聚合性化合物>

作为其他的阳离子聚合性化合物, 例如可举出氧杂环戊烷(oxolane)化合物、环状缩醛化合物、环状内酯化合物、硫杂丙环化合物、硫杂环丁烷化合物、螺原酯化合物、乙烯基醚化合物、烯属不饱和化合物、环状醚化合物、环状硫醚化合物、乙烯基化合物等。

这些可单独1种使用, 也可以多种组合使用。

<其他的树脂成分>

作为其他的树脂成分, 例如可举出聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚氨酯、聚丁二烯、氯丁橡胶、聚醚、聚酯、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、石油树脂、混合二甲苯树脂、酮树脂、纤维素树脂、含氟低聚物、硅系低聚物、聚硫系低聚物、丙烯酸酯橡胶、硅橡胶等。

这些可单独1种使用, 也可以多种组合使用。

<填充剂>

作为填充剂, 例如可举出玻璃珠、苯乙烯系聚合物粒子、二乙烯基苯系聚合物粒子、甲基丙烯酸酯系聚合物粒子、乙烯系聚合物粒

材间，并使显示元件封入显示基材间，进行光照射，在低温下使密封剂固化形成显示单元。在此，作为可使用的光源，只要是可以在所规定的操作时间内固化就可以。通常，使用可照射紫外线光、可见光的范围的光的光源。更具体地，可举出低压水银灯、高压水银灯、氙灯、金属卤灯等。另外，通常照射光量，在照射光量低时，可在不残存树脂组合物的未固化部的范围或不发生粘结不良的范围内适宜选择，但通常是 $500 \sim 3000 \text{mJ/cm}^2$ 。在照射量的上限没有特别限制，但过多时，浪费了不必要的能量，生产性降低，所以是不理想的。

10 通过在被密封物上涂敷上述密封剂，用光照射使树脂组合物固化，密封剂成为固化物，使被密封物密封得到密封物。作为这样得到的密封物，例如在被密封物是液晶或电子发光等的单元时，可得到这些显示装置，另外，在 CCD 等的半导体装置时，同样也可得到密封的半导体装置。

[固化物的物性值]

15 树脂组合物的固化物的物性，可如下进行测定。

(薄膜透湿量)

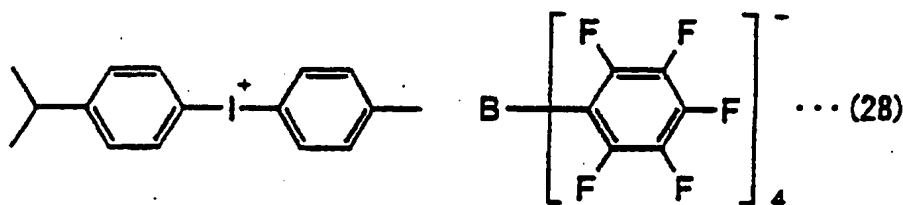
按照 JIS Z0208，测定光固化了的树脂组合物薄膜（厚度 $100 \mu\text{m}$ ）的透湿量。

(粘结强度)

20 粘结强度是将树脂组合物（厚度 $100 \mu\text{m}$ ）夹在 2 块玻璃板之间，进行光照射、使其粘结，以 2mm/min 的拉伸速度测定剥离此 2 块玻璃板时的粘结强度。

25 本发明的密封剂用光固化型树脂组合物，其固化物在 80°C 95% RH 条件下的薄膜透湿量是 $250\text{g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 以下，对于玻璃的粘结强度是 4.9MPa (50kgf/cm^2) 以上。满足这些条件的光固化型树脂组合物，耐透湿性、粘结性得到平衡，作为密封剂是适宜的。通常，难以同时满足这些条件，但可通过使用本发明的密封剂用光固化型树脂组合物来满足。

30 如上所述，按照本发明，使用具有氧杂环丁烷环的化合物、光阳离子聚合引发剂及硅烷偶合剂，通过控制粘度，在低温下固化，可得到优良感光性、速固化性及粘结性、固化物的粘结强度及耐透湿性高的光固化型树脂组合物、密封剂，上述光固化型树脂组合物、密封剂



(硅烷偶合剂 (C))

硅烷偶合剂 c-1: γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷

5 (微粒子无机填料 (D))

微粒子氧化硅 d-1: 初级粒子的平均粒径是 1 μm 的表面未处理、微粒子滑石。

微粒子氧化硅 d-2: 初级粒子的平均粒径是 12 nm 的表面未处理、微粒子氧化硅。

10 (具有环氧基的化合物 (E))

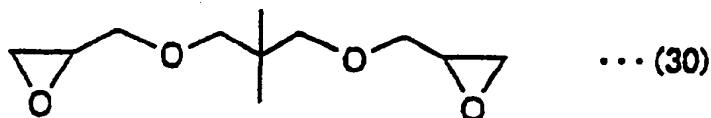
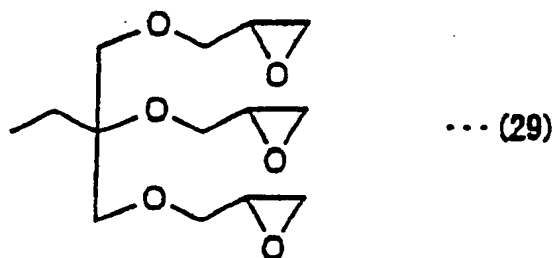
环氧化合物 e-1: 双酚 F 二环氧甘油醚

环氧化合物 e-2: 用式 (29) 表示的化合物。

环氧化合物 e-3: 用式 (30) 表示的化合物。

环氧化合物 e-4: 用式 (25) 表示的化合物。

15



<实施例 1>

(树脂组合物的配制)

表 1

	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分 氧杂环丁烷 a-1	35	35	45	63	70	63	70	94
(A) 成分 氧杂环丁烷 a-2				10		21	24	
(B) 成分 光阳离子聚合 引发剂b-1	3		3	3	3	3	3	3
(B) 成分 光阳离子聚合 引发剂b-2		3						
(C) 成分 硅烷偶合剂 c-1	3	3	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 微粒子滑石 d-1	30	30						
(D) 成分 微粒子氧化硅 d-2			10	10		10		
(E) 成分 环氧化合物 e-1	29	29	39					
(E) 成分 环氧化合物 e-2				11	24			

表 3

	比较例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(A) 成分 氧杂环丁烷 a-1	97							
(B) 成分 光阳离子聚合 引发剂b-1	3	3	3	3	3	3	3	3
(B) 成分 光阳离子聚合 引发剂b-2								
(C) 成分 硅烷偶合剂 c-1		3	3	3	3	3	3	3
(D) 成分 微粒子滑石 d-1						30	30	30
(E) 成分 环氧化合物 e-1		94				64		
(E) 成分 环氧化合物 e-2			94		30		64	
(E) 成分 环氧化合物 e-3				94				
(E) 成分 环氧化合物 e-4					64			64